

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-297061
(P2000-297061A)

(43) 公開日 平成12年10月24日 (2000. 10. 24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 0 7 C 67/03		C 0 7 C 67/03	4 H 0 0 6
B 0 1 J 27/053		B 0 1 J 27/053	X 4 H 0 3 9
C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0
C 0 7 C 69/54		C 0 7 C 69/54	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平11-107985	(71) 出願人	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22) 出願日	平成11年4月15日 (1999. 4. 15)	(72) 発明者	本間 昭弘 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内
		(72) 発明者	黒川 正弘 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内
		Fターム (参考)	4H006 AA02 AC48 BA10 BA36 BC10 BC37 BN10 KA03 4H039 CA66 CF90

(54) 【発明の名称】 ラクトン変性ヒドロキシアルキル (メタ) アクリル酸エステル製造方法

(57) 【要約】

【課題】 副反応生成物であるジエステル生成量が少なく、かつ残留する触媒のないラクトン変性ヒドロキシアルキル (メタ) アクリル酸エステルを温和な反応条件下でしかも充分な反応速度を持って製造する方法を提供する。

【解決手段】 ラクトンとヒドロキシアルキル (メタ) アクリル酸エステルとを、硫酸ジルコニアの存在下に付加反応させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ラクトンとヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はヒドロキシメタクリル酸エステルとを、硫酸ジルコニアの存在下に付加反応させることを特徴とするラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はラクトン変性ヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルの製造方法。

【請求項2】 付加反応を70℃～130℃で行う請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 硫酸ジルコニアが反応液に対して0.1重量%～60重量%存在する請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 ラクトンがε-カプロラクトンであり、ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル及びヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルがそれぞれ2-ヒドロキシエチルアクリル酸エステル及び2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルである請求項1記載の製造方法。

【請求項5】 得られるラクトン変性ヒドロキシアルキル酸エステル又はラクトン変性ヒドロキシメタクリル酸エステル中のジエステル含有量が0.8重量%以下、酸価15mg KOH/g以下、色数APHA50以下である請求項1記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ラクトンで変性されたヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はヒドロキシメタクリル酸エステル〔以下両者を合わせてラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステルと記す〕の製造方法に関する。ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステルはその平均分子量や官能基の違いにより産業上多くの分野で広く用いられている。例えば、ラジカル重合性二重結合を有するラクトン重合体は自動車、家電製品、金属、建材等の分野でアクリル系コーティング剤として利用されている。その理由は、他のアルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂と比較して耐候性、機械物性、耐化学薬品性、耐汚染性等に於いて優れた特徴を有するからである。

【0002】

【従来の技術】ラクトン類（γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、ε-カプロラクトン）とアルコール類（メタノール、エタノール）との反応は日本農芸化学会誌、（1974）48（9）、p. 525-7、Helv. Chem. Acta、（1930）13、151、英国特許887、180（1962）、Leibigs Ann. Chem.、（1962）655、76、J. Org. Chem.、（1966）31、485に述べられているが、本発明に於けるラクトンとヒドロキシエチルアクリル酸又はヒドロキシエチルメタクリル酸エステルとの反応生成物についての記述はない。米国特許3、655、631号公報には、触媒として0.1重量%のp-トルエンスルホン酸の存在下にε-カプロ

クトンとヒドロキシエチルアクリル酸又はヒドロキシエチルメタクリル酸エステルとの反応が記載されている。しかし、この方法により得られる反応生成物は触媒由来する比較的大量の残留酸性成分を含むため、反応生成物の劣化を招きやすく、該反応生成物を用いて調整した被覆用樹脂組成物の保存安定性（貯蔵寿命）を悪化させ、又ポットライフを縮めることになる。さらに、このような強い酸性成分を含む反応生成物を鋼板用塗料等の用途に使用すると高度に着色したり、塗板を腐食させるため実質的には使用できない。

【0003】また、特公平5-16451号公報にはカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステルの製造方法に於いて、過塩素酸を触媒として用いることが開示されている。しかしながら、過塩素酸は極めて反応性が高く爆発の危険性、更には反応器や配管を腐食させる危険を持っており、取り扱い上限がある。また、生成物中に過塩素酸が存在すると貯蔵安定性が悪く、塗板等への腐食の問題も引き起こすことはp-トルエンスルホン酸を触媒として用いた先の場合と同様であり、実用上大きな問題となる。特表平9-507255公報には、触媒として磷酸の存在下に反応させるマクロモノマーの製造例が記載されており、触媒使用量は400～600mg/Kgが好ましいとされている。しかしながら、反応生成物中に酸性成分が残留することには違いなく、反応生成物、塗料用組成物及び塗板等への悪影響は容易に類推できる。

【0004】米国特許第4、188、472号公報にはε-カプロラクトンとヒドロキシエチルアクリル酸エステルとの反応に、例えばテトラプロピルチタネート

（2、000ppm以上）又はオクチル酸第一錫とジブチル錫ジラウレート（1、500ppm以上）が加えられている。これらの触媒を使用すると副反応生成物としてエチレングリコールジアクリル酸エステル又はエチレングリコールジメタクリル酸エステル（以後ジエステルと言う）が多く生成し、所望の0.8重量%以下にすることは不可能である（比較例5）。塗料用樹脂等製造する際、上記ジエステルが多く存在すると重合又は共重合反応時に於いて橋かけ反応を進行させ、ゲル化を引き起こし、最終的には不溶不融の樹脂を形成する可能性がある。欧州公開第0044393A2号公報には、アクリル酸又はメタクリル酸と2～4個の炭素原子を有するアルカンジオールとのモノエステルの少なくとも1種とε-カプロラクトンとをモル比1.5:1～1:3で反応させることが記載されている。この反応は有機錫の存在下で行うことが記載されている。特に例1では、2-ヒドロキシエチルアクリル酸エステルとε-カプロラクトンからの付加物の製造について記載されている。しかしながら、反応生成物中に使用した錫触媒が残存することには違いなく、生成物の保存安定性、ポットライフの減少、引き続く重合反応の異常、着色、樹脂の対候

性低下と、次々に問題を引き起こす原因となる。

【0005】特開平6-107595号報には、酸素を含有する雰囲気中、ラクトンとヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はヒドロキシアルキルメタアクリル酸エステル〔以下両者を合わせヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステルと記す〕とを200ppm以下の触媒及び、1,000ppm以下の重合防止剤の存在下に、100～140℃の温度に於いて反応させる例が記載されている。触媒が有機金属化合物、ルイス酸、プロトン酸、及びそれらの混合物よりなる群から選択される一員である方法と有機金属化合物がオクタン酸第一錫、ジブチルジラウレート、チタン酸テトライソプロピル、チタン酸ブチル及びそれらの混合物よりなる群から選択される一員である方法が記載されており、この際使用した触媒は反応生成物中に残存し、先の特許と同様、塗料用途等に使用する際、種々の悪影響を与えることには変わりない。特開平6-248060号公報には、金属化合物と配位子よりなる複合触媒を用いることを特徴とするラクトン重合体の製造方法が記載されており、金属化合物のうち錫化合物の具体例として、ジブチル錫オキサイド、ジメチル錫オキサイド、モノブチル錫オキシドヒドロキシド等が挙げられている。これらの錫化合物と窒素系配位子、酸素系配位子、燐系配位子との複合触媒例が記述され、燐系配位子としてトリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等のホスフィン系化合物が記載されているが、使用した触媒は反応生成物中に残存している。

【0006】上のような多くの問題点を解決する方法として、固体酸触媒を用いることも考えられる。その一法として、特開昭63-284146には酸価エチレンと2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルとを固体酸である活性白土の存在下に付加反応させているが、ラクトン類との反応についての記述はない。また、活性白土にゼオライト（ミズカシープY420、水沢化学製）を用いてε-カプロラクトンと2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルとの反応を試みたが十分な反応率には達しなかった（比較例2及び比較例3）。特開平1-151537にはβ-メチル-δ-バレロラクトンと2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルとをカチオン交換樹脂の存在下に反応させているが、ε-カプロラクトンとの反応についての記述はない。このようなカチオン交換樹脂（アンバーリスト15、ローム&ハース社製）を本件のラクトンとヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルとの反応に応用した場合、製品への大きな着色を確認し、実際的には使用できないものであった（比較例1）。硫酸ジルコニアに関する総説として例えば、CTAL. REV. SCI. ENG., 38(3), 329-412(1996)があり、硫酸ジルコニアの触媒としての使用例として、異性化、ハイドロクラッキング、アルキル化、フィッシャートロプシュ合成等の応用

例が記されているが、ラクトンとヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルと反応についての記載は見られない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、ラクトン変性ヒドロキシ（メタ）アルキルアクリル酸エステルを製造する場合、先に開示された方法では、触媒の添加量及び反応温度を上げると、副反応生成物であるジエステルの生成量が増大し、これらジエステルは沸点が高いため目的反応生成物との分離が極めて困難であること、かつこれらのジエステルを含んだ目的物を他のアクリル酸エステルモノマー等と共重合させると、樹脂に三次元架橋が生じ粘度が著しく増大し、架橋が更に進行するとゲル化に至ってしまうことを発見した。また、有機金属化合物、無機金属化合物、ルイス酸、プロトン酸等を触媒として使用すると、反応生成物中に多くの触媒が残留し反応生成物やそれを用いた製品が著しく着色したり、保存安定性を低下させ、取り扱い上大きな制限を受けることも分かった。本発明の目的は従来技術の欠点を克服した、すなわち、副反応生成物であるジエステル生成量が少なく、実質的には0.8重量%以下、更に好ましくは0.5重量%以下であり、かつ残留する触媒のないラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステルを温和な反応条件下でしかも充分な反応速度を持って製造することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、副反応でのジエステル生成量が極めて少なく、かつ残留する触媒のないラクトン変性ヒドロキシ（メタ）アルキルメタクリル酸エステルを温和な温度条件下で、しかも充分な反応速度で製造することを可能とした。すなわち、本発明はラクトンとヒドロキシ（メタ）アルキルアクリル酸エステルとを硫酸ジルコニアの存在下、付加反応させることによりラクトン変性ヒドロキシ（メタ）アルキルアクリル酸エステルの製造方法である。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の方法によって製造されるラクトン変性ヒドロキシ（メタ）アルキルアクリル酸エステルとはヒドロキシ（メタ）アルキルメタクリル酸エステルのヒドロキシル基に1～複数個のラクトンが付加重合したものである。本発明の反応で使用するヒドロキシアルキルアクリル酸エステルには2-ヒドロキシエチルアクリル酸エステル、2-ヒドロキシプロピルアクリル酸エステル、3-ヒドロキシプロピルアクリル酸エステル及び4-ヒドロキシブチルアクリル酸エステル等がある。本発明の反応で使用するヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルには2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル、2-ヒドロキシプロピルメタクリル酸エステル、3-ヒドロキシプロピルメタクリル酸エステル及び4-ヒドロキシブチルメタクリル酸エステル等があ

る。本発明の反応で使用するラクトンには8-バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、エナントラクトン(7-ヒドロキシヘプタン酸ラクトン)等がある。生成物を塗料材料に用いた場合、好ましい塗料特性をもたらす理由からラクトンの中では ϵ -カプロラクトンが好ましい。使用するラクトンとヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルとの比率[ラクトン:ヒドロキシ(メタ)アルキルアクリル酸エステル]は目的とするラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの性質や分子量により変わるが、モル比で通常1:2~20:1、好ましくは1:1~10:1の範囲である。

【0010】触媒として硫酸ジルコニアが好ましい理由は、入手が比較的容易で触媒活性が強いため低い反応温度で十分に反応を完結させることができ、その結果副反応によるジエステル生成量を低く押さえることができ、反応条件の選択によってはジエステル生成量を実質的に無視できる程度にまで低減可能であり、加えて、反応液の着色もほぼ完全に押さえることができるからである。触媒を流動床として用い、例えば攪拌機付き反応容器を用いた場合、硫酸ジルコニアをそのまま反応容器に添加して緩やかに攪拌を行いつつ反応を進行させる。この場合、簡単な濾過器に反応生成液を通過させることにより製品を得ることができる。これら固体酸を固定床として使用する場合は反応液を所定温度、所定時間触媒層に通過させ反応を完結させれば良い。反応形態としては、これらの方法だけに限定されるものではなく、適宜形態を選択すればよい。

【0011】反応時における反応液中の触媒濃度は0.1重量%~60重量%、更に好ましくは0.5重量%~30重量%であり、攪拌の程度、触媒除去方法により適宜選択することができる。反応が終了すると濾過などの簡単な操作により、触媒である硫酸ジルコニアは反応生成液から容易に分離でき、このように分離回収した硫酸ジルコニアは再使用可能である。硫酸ジルコニアを触媒として使用した場合、目的反応生成物中には触媒から由来する酸性成分は一切含まれることはない。しかも、硫酸ジルコニアから来る酸性成分(粉碎等による)は簡単な濾過により完全に除去でき、反応生成物の酸価を15mg KOH/g、好ましくは10mg KOH/g以下にすることができる。反応温度は70℃~130℃、好ましくは80℃~120℃である。反応温度が70℃より低いと十分な反応速度が得られず、130℃より高いとヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル及び目的物の重合を押さえることが困難になり、かつジエステル生成量も増大する。

【0012】原料であるヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルが有するラジカル重合性二重結合による重合を阻止するため、適宜選ばれた重合禁止剤を加えることが好ましく、ハイドキノン、4-メトキシフェノ

ール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール等を50~50000mg/Kg、好ましくは100~20000mg/Kgとなるよう反応液に添加する。また、反応中の着色を防止する目的で抗酸化剤が反応液に加えられ、抗酸化剤にはチオエーテル系とホスファイト系がある。チオエーテル系抗酸化剤としてはアデガスタブAO-412S、アデガスタブAO-503A及びアデガスタブAO-23(旭電化工業製)が、ホスファイト系抗酸化剤としてはアデガスタブ260、アデガスタブ329K、アデガスタブ1178及びアデガスタブC(旭電化工業製)が具体的に例示できる。反応液中の抗酸化剤濃度は10~2000mg/Kg、好ましくは20~1000mg/Kgの範囲である。

【0013】付加反応は空気を反応液に吹き込みながら実施することが好ましい。この場合、空気はモノマーの重合を防止する。空気は反応液1Kgに対して0.1~30ml/minの吹き込み量が好ましい。反応の溶媒としては活性水素を持たないトルエン、キシレン、エチルベンゼンが挙げられ、エチルベンゼンが好ましい。本発明について一般的に説明してきたので、その特定の実施態様を実施例を用いてより詳しく説明することにするが、本発明はこれらだけに限定されるものではない。

【0014】

【実施例】実施例1

攪拌機と空気吹き込み管を設置した1L反応容器に2-ヒドキシエチルメタクリル酸エステル267gと ϵ -カプロラクトン234g、重合防止剤として4-メトキシフェノール2.5gを仕込み、触媒として硫酸ジルコニア(ジャパンエナジー社製)5g(仕込量に対して1重量%)を加え、この混合物を緩やかに攪拌し、空気を0.5ml/minの速度で吹き込みながら、95℃で16時間保持し、この時点でガスクロマトグラフィー分析したところ、 ϵ -カプロラクトンの濃度は0.5重量%以下であり、反応は完結した。室温まで冷却し、ろ紙でろ過し製品とした。得られた生成物は透明液体(色数APHA)15で、酸価は5.3mg KOH/g、ジエステル量は0.18重量%(反応初期のジエステル量0.12重量%)で、反応中のジエステルの生成はほぼ無視できることが分かる。

【0015】実施例2

硫酸ジルコニアの添加量を100g(仕込量に対して20重量%)とし4-メトキシフェノールの添加量を0.25gに変えた以外は実施例1と同様に反応を行った。95℃で4時間後、ガスクロマトグラフィー分析したところ、 ϵ -カプロラクトンの濃度は0.22重量%であり、反応の完結を確認した。室温まで冷却し、ろ紙でろ過し製品とした。得られた生成物は重合物等生成することなく、透明液体で色数(APHA)は25、酸価は6.1mg KOH/g、ジエステル量は0.20重量%(反応初期のジエステル量0.13重量%)であった。

【0016】実施例3

反応温度を115℃に変更した以外は実施例1と同様に反応を行った。8時間後、ガスクロマトグラフィー分析したところ、ε-カプロラク톤の濃度は0.38重量%となり、反応を終了させた。室温まで冷却し、ろ紙でろ過し製品とし、得られた生成物は透明液体（色数APHA）40で、酸価は5.7mg KOH/g、ジエステル量は0.21重量%（反応初期のジエステル量0.13重量%）であった。

【0017】実施例4

内径10mm、高さ100mmの二重管式カラムの内管（7.9ml）に硫酸ジルコニア6.7gを充填し、熱媒にて95℃に加温し、塔底より2-ヒドキシエチルメタクリル酸エステル267gとε-カプロラク톤234g、重合防止剤として4-メトキシフェノール0.25gの混合溶液を毎時7.4gの速度で供給した（滞留時間25分）。安定したときの反応カラム通過液をガスクロマトグラフィー分析したところ、ε-カプロラク톤の濃度は0.40重量%となり、反応が完了していることを確認した。得られた生成物は透明液体で色数（APHA）は30で、酸価は6.1mg KOH/g、ジエステル量は0.22重量%（反応初期のジエステル量0.14重量%）であった。

【0018】実施例5

2-ヒドキシエチルメタクリル酸エステル267g、ε-カプロラク톤468g、硫酸ジルコニアを100g（仕込量に対して14重量%）及び4-メトキシフェノール1.0gからなる反応液を用いた以外は実施例1と同様に反応を行った。4時間後、ガスクロマトグラフィー分析したところ、ε-カプロラク톤の濃度は0.52重量%となり、反応を終了させた。室温まで冷却し、ろ紙でろ過し製品とし、得られた生成物は透明液体（色数APHA）25で、酸価は5.5mg KOH/g、ジエステル量は0.15重量%（反応初期のジエステル量0.13重量%）であった。

【0019】実施例6

ε-カプロラク톤を702gに変更した以外は実施例5と同様に行った。5時間後、残存ε-カプロラク톤の濃度は0.48重量%となり、反応終了を確認した。得られた生成物は透明液体でやや粘度を持ったものであり、色数（APHA）は20で、酸価は5.0mg KOH/g、ジエステル量は0.13重量%（反応初期値のジエステル量0.10重量%）であった。

【0020】実施例7

2-ヒドキシエチルメタクリル酸エステル116g、ε-カプロラク톤267g、硫酸ジルコニアを5g（仕込量に対して1.3重量%）及び4-メトキシフェノール0.38gからなる反応液を用いた以外は実施例1と同様に反応を行った。15時間後、ガスクロマトグラフィー分析したところ、ε-カプロラク톤の濃度は0.5

5重量%となり、反応を終了させた。室温まで冷却し、ろ紙でろ過し製品とし、得られた生成物は透明液体（色数APHA）20で、酸価は5.0mg KOH/g、ジエステル量は0.21重量%（反応初期のジエステル量0.15重量%）であった。

【0021】比較例1

触媒としてカチオン交換樹脂（アンバーリスト15、ローム&ハース社製）30g（仕込量に対して6重量%）を用い、反応温度50℃とした以外は実施例1と同様に反応を行った。反応開始後2時間で反応は完結し、その時の生成物の酸価は6.6mg KOH/g、ジエステル量は0.57重量%であったが、色数（APHA）200で不合格であった。

【0022】比較例2

触媒としてガレオナイト#212（天然ゼオライト、水沢化学社製）30g（仕込量に対して6重量%）を用い、反応温度90℃とした以外は実施例1と同様に反応を行った。反応開始後8時間で反応は完結し得られた生成物の色数（APHA）は250と高く、不合格であった。

【0023】比較例3

触媒としてミズカシーブY420（合成ゼオライト、水沢化学社製）60g（仕込量に対して12重量%）を用い、反応温度100℃とした以外は実施例1と同様に反応を行った。反応開始6時間後でさえ反応率51%と低く、且つ生成物の色数（APHA）も160と高く、不合格であった。

【0024】比較例4

触媒としてZCP-50（シリカアルミナ系、触媒化成工業社製）30g（仕込量に対して5重量%）を用い、反応温度100℃とした以外は実施例1と同様に行った。反応開始16時間後で反応率は75%、反応液の色数（APHA）は80となり、反応を中止した。

【0025】比較例5

触媒としてシリカチタニア#313（特開平7-275701記載の珪素とチタンとの化合物）25g（仕込量に対して5重量%）を用い、反応温度100℃とした以外は実施例1と同様に行った。16時間後反応を終了した。反応終了時の生成物の色数（APHA）は180で、ジエステル量も1.6%と高いものであった。

【0026】比較例6

実施例1と同様の装置で、触媒の硫酸ジルコニアを変更してテトライソプロピルチタネート1.2g（仕込量に対して2000mg/Kg）加え、反応温度100℃で実施し、14時間後反応を終了した。反応終了時の色数（APHA）は400以上で強く着色し、ジエステル量も3.96重量%と高いものであった。

【0027】

【発明の効果】（1）本発明の方法により触媒由来の酸性成分、有機金属、無機金属成分のないラクトン変性

(メタ)アルキルアクリル酸エステルが得られ、塗料等の用途に好適に使用される。

(2) 本発明の方法により副反応生成物であるエチレングリコールジアクリ酸エステルやエチレングリコールジメタクリ酸エステルの極めて少ないラクトン変性アルキル(メタ)アクリル酸エステルが得られ、塗料等の用途に好適に使用される。

(3) 本発明の方法により副反応生成物であるエチレングリコールジアクリ酸エステルやエチレングリコールジメタクリ酸エステルが0.8重量%以下で、反応生成物の色数APHAが50以下のラクトン変性(メタ)アルキルアクリル酸エステルが得られ、塗料等の用途に好適に使用される。